



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 59 254.6

Anmeldetag: 29. November 2000

Anmelder/Inhaber: Haarmann & Reimer GmbH,
Holzminden/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Phenylen-bis-
benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz

IPC: C 07 D 235/20

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

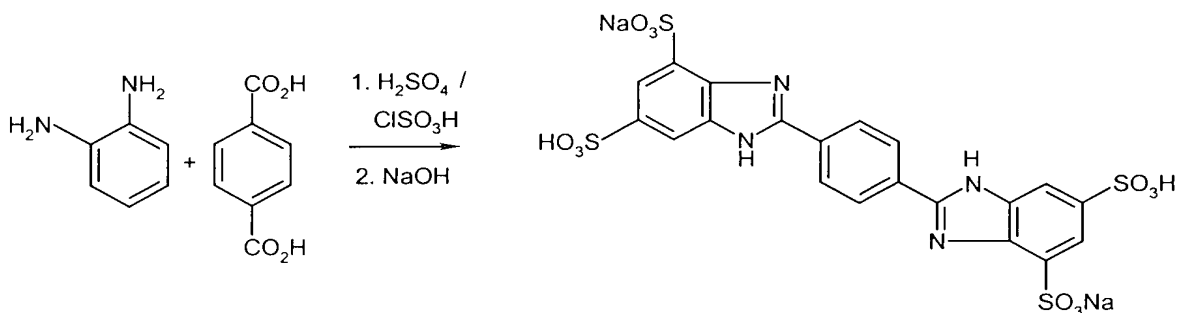
München, den 27. September 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Eber!

Verfahren zur Herstellung von Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung des Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz, das weitgehend frei von Verunreinigungen ist.

10 Die Herstellung Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz ist an sich bekannt (DE A 440 96 89). Das Verfahren kann durch das folgende Formelschema erläutert werden:



15 Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz wird danach bei einer Temperatur von etwa 120°C bei einer Reaktionszeit von einer Stunde durchgeführt. Anschließend erfolgt Hydrolyse in Eiswasser, wobei Phenylen-bis-benzimidazol-tetra-sulfonsäure-dinatriumsalz auskristallisiert; das Kristallisat wird abfiltriert. Dann wird das noch feuchte Kristallisat in einer Lauge, wie Natronlauge, aufgenommen

20 und gelöst, dann mit Aktiv-Kohle versetzt und erhitzt. Man filtert die Aktiv-Kohle ab und fällt das Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz durch Zugabe von Schwefelsäure wieder aus. Nach Trocknung liegt pulverförmiges Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz mit 99 Gew.-% Reinheit vor.

25 Bei den anwendungstechnischen Prüfungen des so hergestellten Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz zeigt sich, dass es bei Einsatz dieses nach

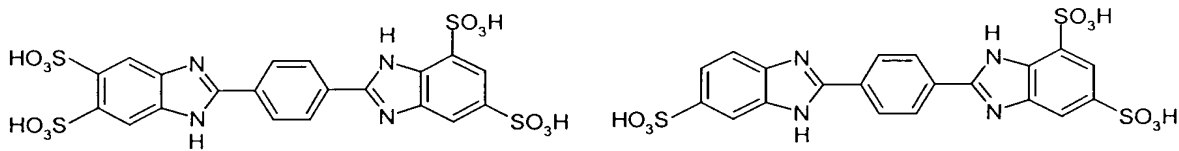
o.a. Verfahren hergestellten Produktes zu Verfärbungen in den Formulierungen kam, die nicht akzeptabel sind.

Ursache für die Verfärbungen sind u.a. Diphenylamin, 3,4-Diamino-benzolsulfonsäure und 2-(4'-Carboxy-phenyl)-benzimidazol-6-sulfonsäure.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz in hoher Reinheit, das insbesondere keine sich verfärbende Anteile enthält.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz durch Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Terephthalsäure und Chlorsulfonsäure in Gegenwart von starken Säuren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktionszeit 10 bis 15 Stunden beträgt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz in einer Reinheit von über 98 Gew.-%. Nebenprodukte sind lediglich



Die Nebenprodukte sind unbedenklich und rufen keine Verfärbung des Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz hervor.

Die bevorzugte Reaktionszeit für das erfindungsgemäße Verfahren beträgt 11 bis 12 Stunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die bei der Reaktion bzw. nach Hydrolyse erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetra-

sulfonsäure in einem ersten Schritt in Wasser gelöst und mit Aktiv-Kohle versetzt, die danach abgetrennt wird und wobei aus dem Filtrat das Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz mit Natriumchlorid ausgefällt und abgetrennt wird, das in einem zweiten Schritt erneut in Wasser und Natronlauge gelöst und
5 nochmals mit Aktiv-Kohle versetzt wird, die danach wieder abgetrennt wird, wobei aus dem Filtrat durch Ansäuern reines Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz ausfällt, das gegebenenfalls anschließend noch gereinigt wird.

Die bei der Reaktion bzw. nach Hydrolyse erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure wird im ersten Schritt in Wasser im Temperaturbereich von 40 bis
10 80°C, bevorzugt 45 bis 55°C gelöst.

Vorzugsweise stellt man hierbei eine 1 bis 30 Gew.-%, im besonderen bevorzugt 5 bis 7 Gew.-% Lösung von Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure her.

15 Aktivkohle für das erfindungsgemäße Verfahren (erster und zweiter Schritt) können alle handelsüblichen Typen sein.

Zum Ausfällen des Natriumsalzes gibt man im allgemeinen eine 1 bis 15, bevorzugt
20 3 bis 10 äquimolare Menge Natriumchlorid hinzu.

Das im ersten Schritt erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz wird im zweiten Schritt in Wasser im Temperaturbereich von 30 bis 80°C, bevorzugt von 45 bis 50°C gelöst.

25 Vorzugsweise stellt man hierbei eine 5 bis 25 Gew.-%, im besonderen bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% Lösung von Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz her.

30 Das im ersten Schritt erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz wird gelöst und nach Versetzen und Abtrennen der Aktivkohle durch

Ansäuern auf etwa pH 3 ausgefällt. Das Ansäuern erfolgt vorzugsweise mit Salzsäure. Auch hierbei fällt überraschenderweise das Dinatriumsalz aus.

Das im zweiten Schritt erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz kann in einer bevorzugten Ausführungsform noch mit Phosphorsäure gewaschen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise wie folgt durch geführt werden:

Man legt Schwefelsäure, Terephthalsäure sowie o-Phenylendiamin vor und erhitzt das Gemisch auf beispielsweise 110°C unter Stickstoffatmosphäre. Danach wird innerhalb von 4 h Chlorsulfonsäure bei einer Temperatur zwischen 110 und 120°C zudosiert und anschließend noch 12 h weitergerührt. Die nach Hydrolyse erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure wird bei 35-40°C in Wasser gelöst, mit Aktiv-Kohle versetzt und etwa 30 min bei gleicher Temperatur gerührt. Die Aktiv-Kohle wird abfiltriert und das Filtrat mit Natriumchlorid versetzt und innerhalb von etwa 2 Stunden zur Ausfällung langsam auf Raumtemperatur unter Rühren abgekühlt. Dann wird das so erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz abfiltriert und mit 5-proz. Kochsalzlösung nachwaschen.

Das so erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz wird erneut in Wasser eintragen und zur Lösung 45-proz. Natronlauge zugegeben bis auf pH 5, nochmals Aktiv-Kohle zugesetzt. Die Mischung wird auf 55°C gehalten und etwa 2 Stunden gerührt. Die Aktiv-Kohle wird abgetrennt und das Filtrat zur erneuten Ausfällung des Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz mit reiner Salzsäure bis pH 3 angesäuert. Es wird ca. 2 Stunden gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz wird in an sich bekannter Weise, z.B. durch Filtration, abgetrennt.

Das so erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz kann dann noch mit einer 2 Gew.-% wässrigen Natriumchloridlösung, die mit geringen

Mengen Phosphorsäure auf pH 3 gestellt ist, gewaschen werden; anschließend wird beispielsweise bei 140°C und 2 mbar getrocknet.

5 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man ein im Spurenbereich analytisch einwandfreies Produkt, das für den Einsatz in kosmetischen Formulierungen bestens geeignet ist und die eingangs aufgeführten Nachteile der Verfärbungen nicht besitzt. Überraschenderweise wird die Anwesenheit von problematischen Spurenkomponenten verhindert.

10 Phnylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz kann als UV-A-Filter in kosmetischen Produkten verwendet werden.

Beispiel:

1.703 g Schwefelsäure, 96 % werden vorgelegt und 232 g Terephthalsäure eingetragen, anschließend gibt man 302 g o-Phenylendiamin nachdem mit Stickstoff gespült wurde portionsweise hinzu, wobei die Temperatur auf 97°C ansteigt. Die Temperatur wird danach dann auf 110°C erhöht. Dann werden 2.200 g Chlorsulfonsäure innerhalb 4 h dosiert, Temperatur dabei zwischen 110-120°C gehalten, nach Dosierung noch 12 h bei genannter Temperatur rühren.

Der Reaktorinhalt wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 4.000 g Wasser von 5°C innerhalb 4 h dosiert, wobei Temperatur auf ca. 47°C steigt, anschl. wird noch 2 h nachgerührt und dann filtriert. Man erhält 1.200 g feuchte Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure.

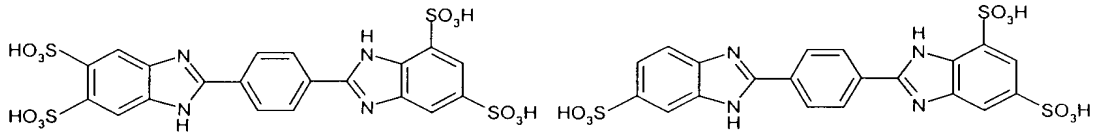
Dieser Presskuchen wird in 11.000 g Wasser von 40°C eingetragen und gelöst, dann erfolgt Zugabe von 30 g A-Kohle. Das Gemisch wird 30 min unter Stickstoff gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wird bei 50°C mit 600 g Kochsalz versetzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei gegen Ende der Rührzeit auf 25°C abgesenkt wird; dann erfolgt Filtration. Das erhaltene Produkt wird mit 2.800 g 5 Gew.-% Kochsalzlösung gewaschen. Man erhält 1.362 g Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäuredinatriumsalz.

Das so erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäuredinatriumsalz wird in 4.500 g Wasser von 50°C eingetragen und suspensiert (pH 2,4); dann erfolgt bei 50°C Zugabe von 168 g 45-proz. Natronlauge zur Einstellung auf pH 5 und Lösung des Produkts, dann werden 30 g A-Kohle zugesetzt, Ansatz auf 55°C erwärmt und 2 h nachgerührt und filtriert, Filtrat wird mit 162 g Salzsäure, rein versetzt, dabei wird die Temperatur bei 50°C gehalten sowie ein pH von 3 eingestellt, man rührt 2 h unter Stickstoff und kühlt dabei auf 25°C ab; dann erfolgt Filtration, der Filterkuchen wird anschließend mit 4.000 g 2-proz. Kochsalzlösung, die mit wenig Phosphorsäure

auf pH 3 eingestellt ist, gewaschen, man erhält 1.155 g des so gereinigten Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz.

Das so gereinigte Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz wird
5 dann 10 h bei 140°C und 2 mbar getrocknet. Man erhält 700 g Endprodukt (Restfeuchte 2 %) erhält. Das so erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz hat eine Reinheit von 98 Gew.-% und enthält als Nebenprodukte lediglich

10



Die Nebenprodukte sind unbedenklich und rufen keine Verfärbung des Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz hervor.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-
di-natriumsalz durch Umsetzung von o-Phenylen-diamin mit Terephthalsäure
5 und Chlorsulfonsäure in Gegenwart von starken Säuren, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Reaktionszeit 10 bis 15 Stunden beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit
10 bis 15 Stunden beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 bei der Reaktion erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure, in
einem ersten Schritt in Wasser gelöst und mit Aktiv-Kohle versetzt wird, die
danach abgetrennt wird und wobei aus dem Filtrat das Phenylen-bis-benz-
imidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz durch Zugabe von Natriumchlorid
15 ausgefällt und abgetrennt wird, das in einem zweiten Schritt erneut in Wasser
gelöst und nochmals mit Aktiv-Kohle versetzt wird, die danach wieder abge-
trennt wird, wobei aus dem Filtrat durch Ansäuern reines Phenylen-bis-
benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz ausfällt, das gegebenenfalls an-
20 schließend noch gereinigt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die bei
der Reaktion erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure im ersten
Schritt in Wasser im Temperaturbereich von 40 bis 80°C gelöst wird.
- 25 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die bei
der Reaktion erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure im ersten
Schritt in Wasser gelöst wird und nach Versetzen und Abtrennen der Aktiv-
kohle mit Natriumchlorid als Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-
30 dinatriumsalz ausgefällt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das im ersten Schritt erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz im zweiten Schritt in Wasser im Temperaturbereich von 30 bis 80°C gelöst wird.
5
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das im ersten Schritt erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz im zweiten Schritt in Wasser gelöst wird und nach Versetzen und Abtrennen der Aktivkohle durch Ansäuern auf etwa pH 3 ausgefällt wird.
10
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Ansäuern im zweiten Schritt mit Salzsäure erfolgt.
15
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das im zweiten Schritt erhaltene Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz mit Phosphorsäure gewaschen wird.

Verfahren zur Herstellung von Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz

Z u s a m m e n f a s s u n g

Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz, das weitgehend frei von Verunreinigungen ist, kann durch Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Terephthalsäure und Chlorsulfonsäure in Gegenwart von starken Säuren mit einer Reaktionszeit 10 bis 15 Stunden hergestellt werden.